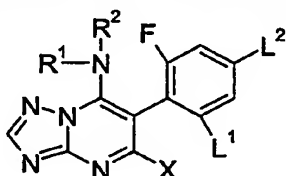


6-(2-Fluorphenyl)-triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 6-(2-Fluorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel I



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 R^1 C_4 - C_8 -Alkyl, C_4 - C_8 -Halogenalkyl, durch mindestens eine Gruppe R^a substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl, C_5 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_2 - C_8 -Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

- R^2 Wasserstoff, C_1 - C_3 -Alkyl oder eine der bei R^1 genannten Gruppen,

20

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- bis achtgliedriges gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Heterocyclus oder fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, (exo)- C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann,

25

wobei Piperidin-1-yl, welches unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert ist, ausgenommen bleibt;

30

R^1 und/oder R^2 können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

35

- R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy carbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_8 -Alkynyl,

5 C₂-C₈-Halogenalkinyl, C₃-C₈-Alkinyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, al-

5 cyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

L¹ Chlor oder Fluor;

10 L² Wasserstoff,
wenn L¹ Fluor bedeutet, zusätzlich Fluor;

X C₁-C₄-Alkyl.

15 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

5-Alkyl-6-halogenphenyl-triazolopyrimidine sind aus US 5 994 360 allgemein bekannt.
20 Triazolopyrimidine mit optisch aktiven Aminosubstituenten in 7-Position werden in WO 02/38565 allgemein vorgeschlagen.

Die in den vorgenannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignet.

25

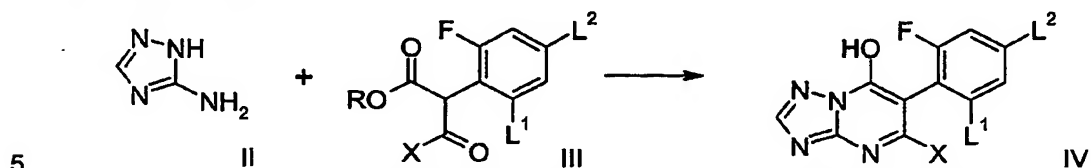
Ihre Wirkung ist jedoch nicht immer in jeder Hinsicht völlig zufriedenstellend. Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

30 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurde ein Verfahren zu Ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in der vorgenannten Schrift beschriebenen durch die spezifische Kombination der Substitution in der
35 5-Position und der Substitution der 6-Phenylgruppe mit 7-Aminogruppen des Triazolopyrimidin-Gerüsts.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen
40 erhöhte Wirksamkeit, bzw. ein verbreitertes Wirkungsspektrum gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Verbindungen der Formel I können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



Ausgehend von 5-Amino-1,2,4-triazol der Formel II und Ketoestern III werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IV erhalten. In Formeln III und IV steht X für C₁-C₄-Alkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (III mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen III erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

Die Verbindungen der Formel IV sind neu. Bevorzugte Zwischenprodukte sind

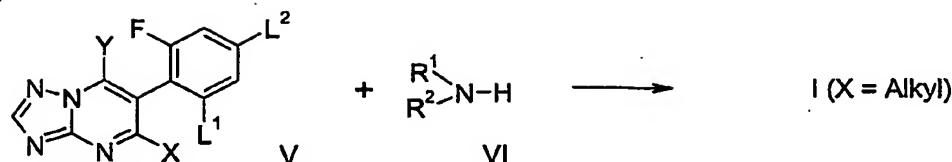
- 15 5-Methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
 5-Methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol; und
 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol.

Die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IV werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel V umgesetzt, in der Y für ein Halogenatom steht. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxymid, Phosphoroxymidchlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

Die Verbindungen der Formel V sind neu. Bevorzugte Zwischenprodukte sind

- 30 7-Chlor-5-methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Brom-5-methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Chlor-5-methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Brom-5-methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Chlor-5-methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin; und
 35 7-Brom-5-methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

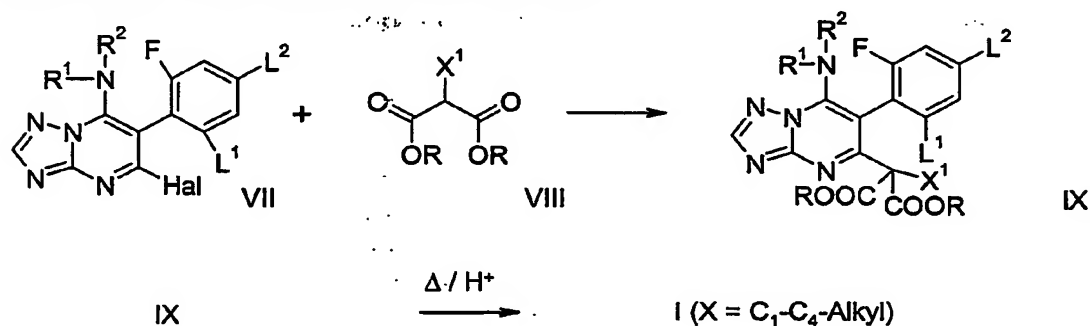
4



Die Umsetzung von V mit Aminen VI wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

Verbindungen der Formel I können alternativ auch aus 5-Halogen-triazolopyrimidinen der Formel VII, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X¹ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].



Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

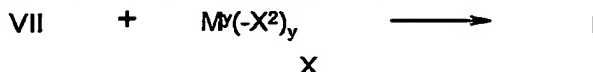
Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, welche auch als Lösungsmittel dienen kann.

- 5 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Dilsopropyl-
 10 ether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es
 15 können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Verbindungen der Formel VII sind allgemein aus EP-A 550 113 oder WO 98/46608 bekannt oder können analog der dort beschriebenen Methoden erhalten werden.

- 20 Verbindungen der Formel I können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolo-pyrimidinen der Formel VII mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



- 25 In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X^2 für C_1 - C_3 -Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34,
 30 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

- Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder
 35 schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 5 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in
10 der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

15

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6
oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl,
20 Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;
25

- Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt
30 sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;
35

- Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Me-
40

- thyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

- Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

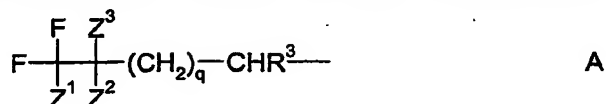
- Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C_2-C_8 -Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

- Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C_3-C_8 -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

- fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 1-Imidazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,3,4-Triazol-2-yl;
 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;
- Alkylen: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, welche über eine Doppelbindung an das Gerüst gebunden sind, z. B. $=CH_2$, $=CH-CH_3$, $=CH-CH_2-CH_3$;
- Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH_2 -Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH_2O , OCH_2CH_2O und $OCH_2CH_2CH_2O$;
- In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Racemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.
- Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe A steht:



worin

- 5 Z¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoralkyl,
 Z², Z³ Wasserstoff oder Fluor, oder
 Z¹ und Z² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
- 10 q 1, 2 oder 3 ist; und
 R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Daneben sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₄-C₈-Alkyl oder C₄-C₈-Halogenalkyl steht.

- 15 Weiterhin sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für durch mindestens eine Gruppe R^a substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Halogenocycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl steht.

- 20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, substituiert ist.

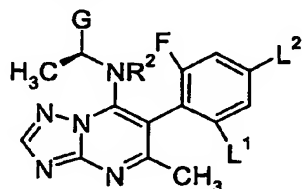
Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

- 25 Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R¹ oder R² sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

30

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



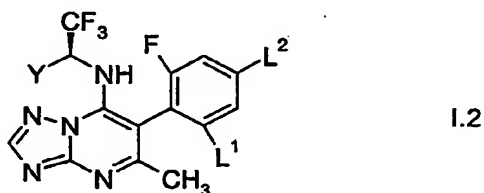
I.1

in der

G C₂-C₆-Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C₁-C₄-Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; und

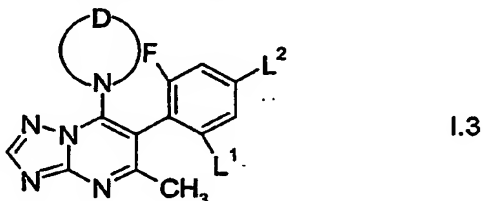
5 R² Wasserstoff oder Methyl; bedeuten:

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.2.



10 in der Y für C₂-C₄-Alkyl, insbesondere für Ethyl und Propyl steht.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.3,



20

in der

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann; bedeuten.

25

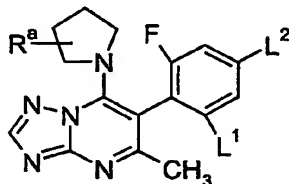
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, insbesondere solche der Formel I.3, in der die Gruppen L^1 und L^2 die folgenden Bedeutungen haben:

L^1 und L^2 Fluor,

L^1 Fluor und L^2 Wasserstoff; oder

5 L^1 Chlor.

Weiterhin bevorzugt werden Verbindungen der Formel I.4,



I.4

in der die Variablen wie für Formel I definiert sind.

10

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder Thiomorpholinylring bilden, insbesondere einen Ring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen,

15

in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinyl- oder einen Pyrrolidinylring, insbesondere einen Pyrrolidinylring, bilden.

20

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

25

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R^1 $CH(CH_3)-CH_2CH_3$, $CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)-C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)-CF_3$, $CH_2C(CH_3)=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$; R^2 Wasserstoff oder Methyl; oder R^1 und R^2 gemeinsam $-(CH_2)_2CH(CF_3)(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ bedeuten.

30

Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen X Methyl bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der

Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen L¹ und L² Fluor, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Chlor, L² Wasserstoff, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen L¹ Fluor und L² Wasserstoff, X Methyl bedeutet und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A – Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²
A-1	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-2	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-3	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-5	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-6	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-7	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-8	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-9	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-10	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-11	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-12	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-13	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-14	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-15	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-16	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-17	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-18	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-19	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-20	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-21	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-22	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-23	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-24	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-25	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-26	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-27	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-28	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-29	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-31	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-32	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	CH ₂ -C≡CH	H
A-34	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-35	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-36	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-37	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-38	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-39	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-40	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	
A-41	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-42	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-43	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-44	-(CH ₂) ₄ -	
A-45	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-46	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-47	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-48	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-49	-CH(CH ₂ CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-50	-(CH ₂) ₂ -CHOH-(CH ₂) ₂ -	
A-51	-(CH ₂) ₂ -CH=CH-(CH ₂) ₂ -	
A-52	-(CH ₂) ₆ -	
A-53	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₅ -	
A-54	-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	
A-55	-N=CH-CH=CH-	
A-56	-N=C(CH ₃)-CH=C(CH ₃)-	
A-57	-N=C(CF ₃)-CH=C(CF ₃)-	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als

5 Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüse-

10 sepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbissen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- 15 • *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 20 • *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phakopsora pachyrhizi* und *P. meibomiae* an Soja,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- 25 • *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 30 • *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

35 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paeclomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

5

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

10

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg, vorzugsweise 5 bis 100 g je 100 Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

25

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- 30 - Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- 35 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

40

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitaugaun und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

- 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiemittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

- 15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

25 E Suspensionen (SC, OD)

- 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

- 50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

- 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei

der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

5

H Stäube (DP)

5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

10

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

15

J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

20

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

25

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

30

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

40

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 5 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

15

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

20

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 25 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Biterfanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- 30 • Dicarboximide wie Iprodion, Myclobutin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propinab, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- 35 • Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithlanon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofamid, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- 40

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 5 • Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Penthiopyrad, Propamocarb, Phthalid, Toloclofosmethyl, Quintozene, Zoxamid,
- 10 • Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- 15 • Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluamid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

- 20 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

- 25 Beispiel 1: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Beispiel 1a: 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

30

Eine Lösung von 0,2 g (0,63 mmol) 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin (vgl. WO 98/46607), 0,053 g (0,63 mmol) 2-Methylpyrrolidin und 0,064 g (0,63 mmol) Triethylamin in 5 ml Methylenchlorid wurden etwa 14 Std. bei 20-25°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit verd. HCl-Lösung und
 35 Wasser gewaschen, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 0,2 g der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp 151-152°C zurück.

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 6,75-6,9 (m, 2H); 5,15 (m, 1H); 3,2 (m, 1H); 3,05 (m, 1H); 2,3 (m, 1H); 1,75-1,95 (m, 2H); 1,5 (m, 1H); 1,5 (d, 3H)

Beispiel 1b: 5-(Dimethylmalon-2-yl)-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

5 Eine Lösung von 1 g (2,7 mmol) des 5-Chlor-triazolopyrimidins aus Beispiel 1a und 1 g (6,5 mmol) Natrium-dimethylmalonat in 7 ml Acetonitril wurden 4 Stunden bei 70-80°C und anschließend etwa 2,5 Tage bei 20-25°C gerührt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, dann in Methylenchlorid und verdünnter Salzsäure aufgenommen. Man trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige noch zweimal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und
10 vom Lösungsmittel befreit. Es blieben 0,6 g der Titelverbindung als gelbes Öl zurück.

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,4 (s, 1H); 6,9 (t, 1H); 6,8 (t, 1H); 5,1 (m, 1H); 4,65 (s, 1H); 3,8 (s, 6H); 3,15 (m, 1H); 3,0 (m, 1H); 2,25 (m, 1H); 1,7-1,95 (m, 2H); 1,45 (m, 1H); 1,1 (d, 3H)

15

Beispiel 1c: 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(2-methyl-pyrrolidin-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

0,6 g (1,7 mmol) der Verbindung aus Beispiel 1b in 3 ml konz. Salzsäure wurden 3 Std. refluxiert. Nach Abkühlen auf 20-25°C wurde die Reaktionsmischung mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel RP-18 (Acetonitril/Wasser-Gemischen) erhielt man 0,13 g der Titelverbindung als farblosen Festkörper vom Fp 90 bis 93°C.

25

¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 6,75-6,9 (m, 2H); 5,0 (m, 1H); 3,0-3,2 (m, 2H); 2,3 (s, 3H); 2,25 (m, 1H); 1,75-1,95 (m, 2H); 1,45 (m, 1H); 1,1 (d, 3H)

Beispiel 2: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(R-1,2-dimethylprop-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin [I-7]

30

Beispiel 2a: 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)-acetessigsäure-methylester

Eine Lösung von 76 g (0,47 mol) Hexamethyldisilazan in 440 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden bei -40 bis -20°C mit 294 ml (0,47 mol) n-Butyllithium-Lsg. (1,6 m in Hexan) versetzt. Anschließend wurden bei -70°C 48,85 g (0,25 mol) 2,4,6-Trifluorphenylessigester, gelöst in 44 ml THF, zugegeben. Man rührte 2 Std. bei -70°C und ließ während etwa 14 Std. auf 20 bis 25°C erwärmen. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 450 ml Ammoniumchlorid-Lsg. und konz. Salzsäure angesäuert. Nach
40 Verdünnen mit Methyl-t-butylether (MtBE) wurde die organische Phase mit verd. Salz-

säure und NaHCO_3 -Lsg. gewaschen, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde fraktioniert. Man erhielt 34,5 g der Titelverbindung als hellgelbe Flüssigkeit.

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 13,2 (s, 1H); 6,7 (t, 2H); 3,7 (s, 3H); 2,9 (s, 3H)

Beispiel 2b: 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-hydroxy-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

10 Eine Lösung von 34 g (0,134 mol) 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)-acetessigsäure-methylester aus Beispiel 2a und 11,4 g (0,135 mol) Aminotriazol in 150 ml Essigsäure wurden 24 Std. auf 120°C (Badtemperatur) erhitzt. Anschließend wurde die Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte und wurde in Diisopropylether digeriert. Man erhielt 16 g (ca. 50%ig) der Titelverbindung als farblosen Festkörper, der ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde.

15

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ in ppm): 8,35 (s, 1H); 7,35 (t, 2H); 2,2 (s, 3H)

Beispiel 2c: 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-chlor-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

20 16 g (ca. 50 %ig) des Triazolopyrimidins aus Beispiel 2b in 50 ml Phosphoroxychlorid wurden 8 Std. refluxiert. Dann destillierte man das überschüssige Phosphoroxychlorid ab, löste den Rückstand in Methylenchlorid und rührte die organische Phase etwa 30 min mit Wasser. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, mit Cyclohexan/Essigester Gemisch verdünnt über Kieselgel filtriert, dann vom Lösungsmittel be-

25 freit. Es blieben 6,6 g der Titelverbindung als farbloser Festkörper zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 8,55 (s, 1H); 6,95 (t, 2H); 2,55 (s, 3H)

30 Beispiel 2d: 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(R-1,2-dimethylprop-1-yl)-1,2,4-triazolo[1,5a]pyrimidin

Eine Lösung von 0,5 g (1,7 mmol) des 7-Chlortriazolopyrimidins aus Beispiel 2c, 0,2 g (2,5 mmol) R-1,2-Dimethylpropylamin und 0,3 g (3 mmol) Triethylamin in 5 ml Methylenchlorid wurde etwa 14 Std. bei 20 bis 25°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Man reinigte den Rückstand mittels präparativer MPLC mit Acetonitril/Wasser 60:40 über Kieselgel-RP 18. Aus dem Eluat erhielt man nach Abdestillieren des Lösungsmittels 0,4 g der Titelverbindung als farblose Kristallmasse vom Fp $113-115^\circ\text{C}$.

35

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm): 8,3 (s, 1H); 6,85 (t, 2H); 6,1 (d, breit, 1H); 3,1 (m, 1H); 2,3 (s, 3H); 1,6 (m, 1H); 1,05 (d, 3H); 0,8 (d, 6H)

Tabelle I - Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	X	Phys. Daten (Fp. [°C]; $^1\text{H-NMR}$ [ppm])
I-1	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$		F	F	CH_3	8,45(s); 6,85(t); 5,75(s); 4,85(q); 2,4(s); 1,1(d)
I-2	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$		F	F	CH_3	90-93
I-3	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$		Cl	H	CH_3	8,3(s); 7,3-7,5(m); 7,15(m); 5,25(m); 4,85 (m); 1,15(d); 1,05(d)
I-4	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$		F	H	CH_3	8,35(s); 7,5(m); 7,1(t); 7,0(t); 5,0(m); 1,1(d)
I-5	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$		F	H	CH_3	8,35(s); 7,45(m); 7,05(t); 3,55(m); 0,75(d)
I-6	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	F	F	CH_3	104-106
I-7	$\text{R}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	F	F	CH_3	113-115
I-8	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CF}=\text{CF}_2$	H	F	F	CH_3	139-142

- 5 Aufgrund der gehinderten Rotation der 6-Phenylgruppe können bei unsymmetrischer Phenylsubstitution zwei Diastereomeren vorliegen, die sich in den physikalischen Daten unterscheiden können.

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

10

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 15 Die Wirkstoffe wurden als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylpheno-le) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Diese Stammlösung wurde mit dem beschriebenen Lösungsmittel-Emulgator-Wasser Gemisch zu der unten
- 20 angegeben Wirkstoffkonzentration verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen den Grauschimmel an Paprikablättern verursacht durch *Botrytis cinerea* bei protektiver Anwendung

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nachdem sich 2 bis 3 Blätter gut entwickelt hatten, mit einer wässrigen Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am nächsten Tag wurden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von *Botrytis cinerea*, die $1,7 \times 10^6$ Sporen/ml in einer 2 %igen wässrigen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in eine Klimakammer mit 22 bis 24°C, Dunkelheit und hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen konnte das Ausmaß des Pilzbefalls auf den Blättern visuell in % ermittelt werden.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-7, bzw. I-8 behandelten Pflanzen maximal 1% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90% befallen waren.

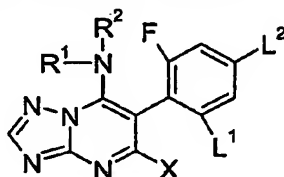
Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen Mehltau an Gurkenblättern verursacht durch *Sphaerotheca fuliginea* bei 3 Tage protektiver Anwendung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen wurden im Keimblattstadium mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 3 Tage nach der Applikation wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension des Gurkenmehltaus (*Sphaerotheca fuliginea*) inokuliert. Anschließend wurden die Pflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in %-Befall der Keimblattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Verbindungen I-3, bzw. I-4 behandelten Pflanzen keinen Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100% befallen waren.

Patentansprüche

1. 6-Phenyl-triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 **R¹** C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, durch mindestens eine Gruppe R^a substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogenocycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₅-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogenocycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 **R²** Wasserstoff, C₁-C₃-Aeryl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen,

20 **R¹** und **R²** können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- bis achtgliedriges gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Heterocyclyl oder fünf- oder sechsgliedriges Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann,

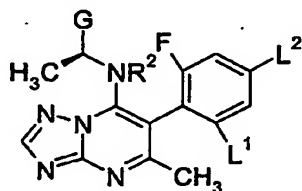
wobei Piperidin-1-yl, welches unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert ist, ausgenommen bleibt;

30 **R¹** und/oder **R²** können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

35 **R^a** Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₆-Alkenyl-

- oxy, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl, C₃-C₈-Alkynyloxy, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy, C₃-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein können;

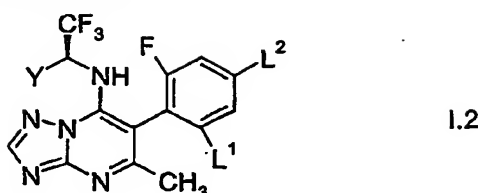
- L¹ Chlor oder Fluor;
- L² Wasserstoff, wenn L¹ Fluor bedeutet, zusätzlich Fluor;
- X C₁-C₄-Alkyl;
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der L¹ und L² Fluor bedeuten.
3. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der L¹ Fluor und L² Wasserstoff bedeuten.
4. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der L¹ Chlor bedeutet.
5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in der R¹ und R² gemeinsam einen Pyrrolidinring bilden, der eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen kann.
6. Verbindungen der Formel I.1:



I.1

- in der
- G C₂-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl;
- R² Wasserstoff oder Methyl; und
- L¹ und L² die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

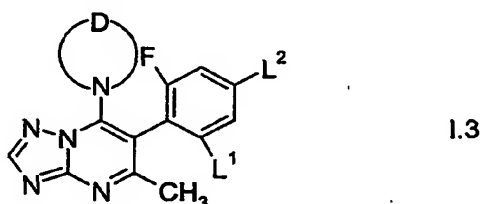
7. Verbindungen der Formel I.2,



in der Y für C₂-C₆-Alkyl und L¹ und L² die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

5

8. Verbindungen der Formel I.3,



in der

- 10 D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges gesättigtes oder teilweise ungesättigtes Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, (exo)-C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann;
- 15

- 20 wobei Piperidin-1-yl, welches unsubstituiert oder durch eine oder mehrere Methylgruppen substituiert ist, ausgenommen bleibt; und

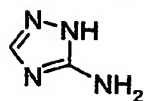
L¹ und L² die Bedeutung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 haben.

- 25 9. Verbindungen der Formeln I gemäß Anspruch 1, wobei die Variablen folgende Bedeutung haben:

L¹, L² Fluor, L³ Wasserstoff; X Methyl; und
L¹, L² Chlor, L³ Wasserstoff; X Methyl.

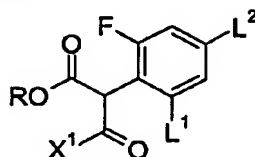
- 30 10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, durch Umsetzung von 5-Amino-1,2,4-triazol der Formel II

28

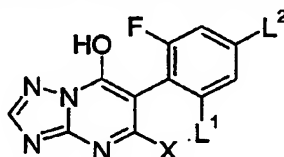


II

mit Ketoestern der Formel III

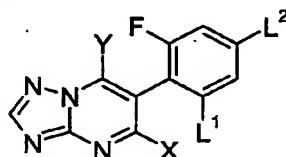


III

in der R für C₁-C₄-Alkyl steht, zu 7-Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV,

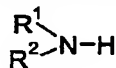
IV

5

welche mit Halogenierungsmitteln in die entsprechenden 7-Halogentriazolo-
pyrimidinen der Formel V

V

übergeführt werden, und Verbindungen V mit Aminen der Formel VI



VI

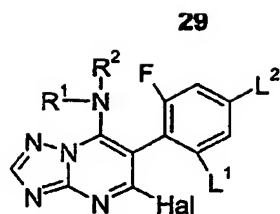
10

zu Verbindungen der Formel I umgesetzt werden.

11. Verbindungen der Formeln IV und V:

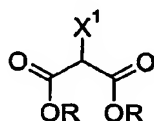
- 15 5-Methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
 7-Chlor-5-methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Brom-5-methyl-6-(2-chlor-6-fluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 5-Methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
 7-Chlor-5-methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 20 7-Brom-5-methyl-6-(2,6-difluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol;
 7-Chlor-5-methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin;
 7-Brom-5-methyl-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

- 25 12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1,
 durch Umsetzung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII



VII

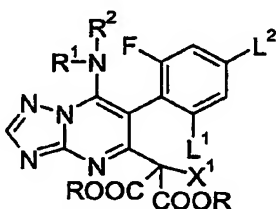
mit Malonaten der Formel VIII,



VIII

in der X¹ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl bedeuten, zu Verbindungen der Formel IX

5



IX

die nach Decarboxylierung Verbindungen der Formel I ergeben.

13. Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
14. Saatgut, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg
15. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/095404 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04,
A01N 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003208

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2005 (26.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 016 082.1 30. März 2004 (30.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

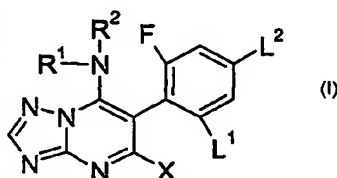
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLETTNER, Carsten
[DE/DE]; Richard-Wagner-Str.48, 68165 Mannheim
(DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21,
56288 Kastellaun (DE). GRAMMENOS, Wassilios

[GR/DE]; Alexander-Fleming-Str. 13, 67071 Lud-
wigshafen (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhn-
hausen 18, 67157 Wachenheim (DE). HÜNGER, Udo
[DE/DE]; Kurt-Schumacher-Str. 43, 55124 Mainz (DE).
MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockinger Str. 7, 67227
Frankenthal (DE). NIEDENBRÜCK, Matthias [DE/DE];
Albert-Einstein-Allee 3, 67117 Limburgerhof (DE).
RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger Str.24,
67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER, Peter [DE/DE];
Römerstr.1, 67308 Ottersheim (DE). SCHIEWECK,
Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258 Hessheim (DE).
SCHWÖGLER, Anja [DE/DE]; Heinrich-Lanz-Str. 3,
68165 Mannheim (DE). WAGNER, Oliver [DE/DE]; Im
Meisental 50, 67433 Neustadt (DE). RACK, Michael
[DE/DE]; Sandwingert 67, 69123 Heidelberg (DE). NAVE,
Barbara [AT/DE]; Burgunderweg 2a, 67146 Deidesheim
(DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jür-
gens-Str.30, 76829 Godramstein (DE). STRATHMANN,
Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburger-
hof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782
Brühl (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr.8,
67251 Freinsheim (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 6-(2-FLUOROPHENYL)-TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHOD FOR PRODUCING THEM, THEIR USE FOR
CONTROLLING PARASITIC FUNGI AND AGENTS CONTAINING THE SAME

(54) Bezeichnung: 6-(2-FLUORPHENYL)-TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE
VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to the 6-(2-fluorophenyl)-triazolopyrimidines
of formula (I), wherein the substituents are defined as follows: R¹ represents C₄-C₈
alkyl, C₄-C₈ halogen alkyl, substituted C₃-C₈ cycloalkyl, C₃-C₈ halogen cycloalkyl,
C₃-C₈ alkenyl, C₂-C₈ halogen alkenyl, C₃-C₆ cycloalkenyl, C₃-C₆ halogen cycloalkenyl,
C₂-C₈ alkynyl, C₂-C₈ halogen alkynyl or phenyl, naphthyl, or a five-membered or
six-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle comprising one
to four heteroatoms from the group including O, N or S; R² represents hydrogen, C₁-C₃
alkyl or one of the groups mentioned for R¹, R¹ and R², together with the nitrogen atom

to which they are bound, may form a five-membered or six-membered heterocyclyl or heteroaryl which is bound via N, and may
contain one to three additional heteroatoms from the group including O, N and S as a ring member, whereby piperidino-1-yl which
is optionally substituted by methyl groups is exempt; R¹ and/or R² may be substituted according to the description; L¹ represents
chlorine or fluorine; L² represents hydrogen, if L¹ represents fluorine, L² additionally represents fluorine; X represents alkyl. The
invention also relates to a method for producing the aforementioned compounds, to agents containing them and to their use for
controlling phytopathogenic parasitic fungi.

(57) Zusammenfassung: 6-(2-Fluorphenyl)-triazolopyrimidine der Formel (I) in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
R¹: C₄-C₈-Alkyl, C₄-C₈-Halogenalkyl, substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Halogen cycloalkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl,
C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₃-C₆-Halogen cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf-
oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der
Gruppe O, N oder S; R²: Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder eine der bei R¹ genannten Gruppen, R¹ und R² können auch zusammen mit
dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N
gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten, wobei ggf. durch Methylgrup-
pen substituiertes Piperidin-1-yl ausgenommen bleibt; R¹ und/oder R² können gemäß der Beschreibung substituiert sein; L¹: Chlor
oder Fluor; L²: Wasserstoff, wenn L¹ Fluor bedeutet, zusätzlich Fluor; X: Alkyl; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie
enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2005/095404 A2



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.